República Federativa do Brasil
Ministério do Desenvolvimento, Indústria e do Comércio Exterior
Instituto Nacional da Propriedade Industrial.

(21) **PI 0713955-1 A2**

BRPI0713955A2

(22) Data de Depósito: 28/06/2007
(43) Data da Publicação: 27/11/2012
(RPI 2186)

(51) Int.Cl.:
C08G 63/48
C08G 63/20
C09D 167/08
C09D 5/03
C08J 7/04

(54) Título: COMPOSIÇÃO DE REVESTIMENTO DE PÓ CONTENDO POLIÉSTER RAMIFICADO

(30) Prioridade Unionista: 30/06/2006 EP 06013596.9

(73) Titular(es): Dsm Ip Assets B.V.

(72) Inventor(es): Antonia Urmanova, Jochum Beetsma, Johannes Wilhelmus Jacobus Leonardus Cuijpers, Paulus Franciscus Anna Buijsen, Robert Van Den Berg Jetths

(74) Procurador(es): Orlando de Souza

(86) Pedido Internacional: PCT EP2007005726 de 28/06/2007

(87) Publicação Internacional: WO 2008/000471de 03/01/2008

(57) Resumo: COMPOSIÇÃO DE REVESTIMENTO DE PÓ CONTENDO POLIÉSTER RAMIFICADO. A invenção refere-se ao aglutinante que compreende um reticulador que é reativo com poliéster funcional em ácido e um poliéster funcional em ácido parcialmente desfuncionalizado, ramificado, em que o poliéster se baseia em: a. pelo menos um componente multifuncional que é funcional em carboxila, funcional em hidroxila ou funcional em carboxila e hidroxila; b. pelo menos um componente di-funcional que é reativo em direção a um grupo funcional no componente multifuncional; e c. pelo menos um componente mono-funcional; onde o componente multifuncional não contém uma funcionalidade caroxílica terciária e pelo menos 50% dos grupos derivado de ácido se originam de um ácido aromático.

COMPOSIÇÃO DE REVESTIMENTO DE PÓ CONTENDO POLIÉSTER RAMIFICADO

A invenção refere-se a uma composição aglutinante que compreende um poliéster funcional de ácido ramificado. A invenção refere-se ainda a um poliéster ramificado, uma composição de revestimento de pó compreendendo a composição aglutinante, substratos revestidos com a composição de revestimento de pó, e o revestimento curado.

Revestimentos de pó baseados em poliésteres e compostos contendo epóxi como, por exemplo, tris-glicidil-isocianurato (TGIC) e epóxi bisfenol-A, são conhecidos. Entretanto, TGIC é mutagênico e suspeita-se que epóxi bisfenol-A seja carcinogênico. Portanto, fabricantes e consumidores de tinta estão buscando alternativas para substituir esses tipos de componentes em revestimentos de pó.

Uma alternativa é sistemas de epóxi de bisfenol-A/poliéster, também mencionados como sistemas híbridos. Esses têm boa resistência química, porém podem ser caros e ainda conter epóxi de bisfenol-A.

Outra alternativa, utilizada principalmente para aplicações exteriores, são os sistemas β-hidróxi-alquilamida (como Primid®). Sistemas β-hidróxi-alquilamida têm boa resistência a condições climáticas, porém são deficientes, em comparação com revestimentos de pó de TGIC, com relação às propriedades como resistência química, limite de desgaseificação, pulverização de sal, alvejamento, umidade, e resistência à água fervente. Além disso, não permite um bom controle em relação à velocidade de cura por uma dada temperatura de cura (fluxo de glóbulos

e propriedades antigotejamento).

Um objetivo da presente invenção é o de fornecer um aglutinante apropriado para uso em composições de revestimento de pó que tenha propriedades aceitáveis de fluxo, aparência, resistência química e mecânica.

O aglutinante, de acordo com a presente invenção, compreende um reticulador e um poliéster funcional de ácido, parcialmente desfuncionalizado, ramificado, onde o poliéster se baseia em:

a. pelo menos um componente multifuncional que é funcional em carboxila, funcional em hidroxila ou funcional em carboxila e hidroxila;

b. pelo menos um componente di-funcional que é reativo em direção a um grupo funcional no componente multifuncional; e

c. pelo menos um componente mono-funcional

e onde o componente multifuncional não contém uma funcionalidade carboxílica terciária e pelo menos 50% dos grupos derivados de ácido originam de um ácido aromático.

Com aglutinante se quer dizer aqui e doravante a combinação de uma resina com um reticulador separado. Com reticulador separado se quer dizer que o reticulado é quimicamente distinto da resina. Está compreendida no escopo da invenção utilizar mais de uma resina e/ou mais de um reticulador no aglutinante. Preferivelmente pelo menos um reticulador é reativo com poliésteres funcionais de ácido. Com componente multifuncional se quer dizer um componente que tenha uma funcionalidade de três ou mais elevada.

Um poliéster é genericamente preparado pela

reação entre um ácido, ou um derivado de ácido e um álcool. Essa reação é denominada esterificação. Para obter uma cadeia de poliéster é necessário utilizar pelo menos componentes de partida difuncionais. A combinação de um ácido difuncional com um álcool di-funcional levará à formação de um poliéster linear. Genericamente, quando pelo menos um dos componentes é multifuncional, um poliéster ramificado será obtido.

Para o poliéster de acordo com a invenção, é necessário utilizar pelo menos um componente multifuncional, pelo menos um componente di-funcional, e pelo menos um componente monofuncional. Em certas modalidades o ácido é escolhido como o componente multifuncional enquanto em outras modalidades o álcool é escolhido como o componente multifuncional. A pessoa versada na técnica entenderá que também é possível utilizar combinações de ácidos e álcoois. Como utilizado aqui, a combinação pode significar substâncias tendo naturezas químicas diferentes ou funcionalidades diferentes. Desse modo é possível utilizar, por exemplo, uma combinação de dois ou mais ácidos ou álcoois diferentes com a mesma funcionalidade. Entretanto, também é possível combinar pelo menos um ácido ou álcool di-funcional com pelo menos um ácido ou álcool multifuncional.

A escolha dos componentes de partida pode determinar as propriedades do poliéster obtido. Os exemplos de propriedades influenciadas pela escolha dos componentes de partida incluem propriedades mecânicas (como resistência ao impacto), flexibilidade, durabilidade exterior, resistência química, resistência à água fervente,

resistência à pulverização de sal, temperatura de transição vítrea, e estabilidade de pó. Outro parâmetro importante na reação de esterificação é a razão entre o ácido ou derivado de ácido e o álcool. Essa razão determina, entre outras coisas, o caráter do poliéster como sendo funcional em ácido ou funcional em hidroxila, o valor de ácido, o peso molecular, e a funcionalidade do poliéster.

Como utilizado aqui, onde um "ácido" é mencionado como componente na reação de esterificação será entendido que derivados de ácido podem ser também utilizados. Com derivados de ácido se quer dizer os componentes que reagem na reação de esterificação em um modo comparável como o ácido o faria. Os exemplos de derivados de ácido apropriados incluem anidrido de ácido, cloreto de ácido, ou ésteres de alquila inferior dos ácidos. Com éster de alquila inferior se quer dizer um éster de alquila linear ou ramificado C_1-C_6. Prefere-se utilizar o ácido ou o anidrido de ácido.

Na preparação do poliéster funcional em ácido parcialmente desfuncionalizado ramificado, de acordo com a invenção, pelo menos 50% mols dos grupos derivados de ácido originam de um ácido aromático. O resto dos grupos derivados de ácido pode se originar de, por exemplo, um ácido alifático linear ou ramificado ou ácido ciclo-alifático. Prefere-se ter pelo menos 75% mols, mais preferivelmente 85% mols, e mais preferivelmente 95% mols, dos grupos derivados de ácido, os quais se originam de um ácido aromático.

Os exemplos de ácidos aromáticos difuncionais, apropriados, para uso aqui incluem ácido ftálico, ácido

isoftálico, ácido naftaleno dicarboxílico, ácido tereftálico, ácido 3,6-dicloroftálico, ácido tetracloro ftálico, e combinações dos mesmos. Preferivelmente ácido isoftálico, ácido tereftálico, seus anidridos, e combinações dos mesmos.

O componente multifuncional utilizado para preparar o poliéster de acordo com a invenção é funcional em carboxila, funcional em hidroxila ou funcional em carboxila e hidroxila. Prefere-se ter um tipo de grupos funcionais no componente multifuncional, desse modo para ter somente grupos funcionais em carboxila ou funcionais em hidroxila. Os exemplos de ácidos aromáticos multifuncionais apropriados incluem ácido trimelítico, ácido piromelítico, seus anidridos e combinações dos mesmos.

Os exemplos de ácidos apropriados para uso ao lado do ácido aromático incluem ácido cicloexano dicarboxílico (CHDA), ácido tetraidro ftálico, ácido hexaidro ftálico, ácido hexacloro-tetraidro ftálico, ácido azeléico, ácido sebácico, ácido decano dicarboxílico, ácido hidróxi esteárico, ácido adípico, ácido succínico e ácido maléico, seus anidridos, e combinações dos mesmos. São preferidos CHDA, ácido hidróxi esteárico, ácido adípico, ácido succínico, ácido maléico, seus anidridos e combinações dos mesmos.

Os álcoois que são utilizados na síntese do poliéster funcional em ácido parcialmente desfuncionalizado, ramificado, de acordo com a invenção, são pelo menos difuncionais. Os álcoois a serem utilizados no poliéster, de acordo com a invenção, podem ter um caráter variável, assim, por exemplo, álcoois alifáticos

podem ser utilizados, porém também álcoois aromáticos ou ciclo-alifáticos ou combinações dos mesmos. Álcoois tanto lineares como ramificados podem ser utilizados. Os exemplos de álcoois difuncionais apropriados incluem etileno glicol, 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol, 1,2-butanodiol, 1,4-butanodiol, 1,3-butanodiol, 2,2-dimetil-1,3-propanodiol (-neopentil glicol), 2,5-hexanodiol, 1,6-hexanodiol, 2,2-[bis-(4-hidróxi-cicloexil)]-propano, 1,4-dimetilol cicloexano, dietileno glicol e dipropileno glicol, e combinações dos mesmos. Os exemplos de álcoois multifuncionais incluem glicerol, hexanotriol, pentaeritritol, sorbitol, trimetilol etano (TME), ditrimetilol propano, trimetilol propano (TMP), e combinações dos mesmos. São preferidos glicerol, TME, TMP, e combinações dos mesmos.

O componente monofuncional no presente poliéster pode ser tanto um ácido como derivado de ácido, como definido acima, ou um álcool. Preferivelmente é um ácido ou derivado de ácido. Preferivelmente o componente monofuncional é selecionado de ácido benzóico, ácidos benzóicos substituídos, ácido cinâmico, ácido aromático substituído alifaticamente insaturado, ácidos graxos, e combinações dos mesmos. Os exemplos de ácidos aromáticos monofuncionais apropriados incluem ácido benzóico, ácido terc.butila benzóico, ácido naftaleno carboxílico, e combinações dos mesmos. Os exemplos de ácidos alifáticos monofuncionais incluem todos os ácidos monocarboxílicos alifáticos lineares e/ou ramificados com 1-36 átomos de carbono, por exemplo, ácidos graxos como ácido esteárico, ácido 2-etil hexano carboxílico, ácido versático, ácido

láurico, e combinações dos mesmos. Preferivelmente, o ácido alifático monofuncional é saturado.

Os exemplos de álcoois monofuncionais incluem octanol, butanol, 2-etil-hexanol, isodecil álcool, cicloexanol, pentanol, hexanol, álcool de benzila e combinações dos mesmos.

Preferivelmente, o componente monofuncional é reativo em direção a um grupo funcional no componente monofuncional.

O poliéster, obtido por reação dos componentes exigidos nas quantidades exigidas, é um poliéster funcional em ácido. Com poliéster funcional em ácido se quer dizer aqui e doravante um poliéster que tem um valor de ácido substancialmente mais elevado do que valor de hidroxila. Preferivelmente o valor de ácido é pelo menos duas vezes o valor de hidroxila. Preferivelmente o valor de hidroxila é menor do que 25% do valor de ácido, mais preferivelmente o valor de hidroxila é menor do que 10% do valor de ácido. O valor de ácido do poliéster, de acordo com a invenção, estará situado genericamente entre 5 e 300 mg KOH/g de resina, preferivelmente entre 15 e 250. É evidente que em todos os casos o valor de hidroxila é mais baixo do que o valor de ácido, de outro modo não se obtém um poliéster funcional em ácido.

A quantidade de grupos de ácido é determinada pela titulação dos grupos de anidrido/ácido por KOH. A quantidade de grupos de ácido é expressa como o valor de ácido (AV) em mg KOH/g de poliéster. A quantidade de grupos de hidroxila é determinada pela titulação dos grupos de hidroxila com anidrido acético e a contra-titulação com

KOH. A quantidade de grupos de hidroxila é expressa como o valor de hidroxila (valor OH, OHV) em mg de KOH utilizado por g de poliéster.

O poliéster, de acordo com a invenção, é preferivelmente um poliéster amorfo. Com "amorfo" se quer dizer que o poliéster não mostra uma fusão acentuadamente definida em pico de cristalização em uma segunda varredura DSC em uma taxa de 5°C/min. Genericamente, um polímero amorfo e/ou composição de polímero é caracterizada por um alto grau de transparência (claridade) e uma ausência de um ponto de fusão acentuadamente definido. Preferivelmente a quantidade de cristalinidade calculada a partir da medição de DSC é inferior a 10%, preferivelmente inferior a 5% e, mais preferivelmente, inferior a 1%.

A temperatura de transição vítrea (Tg) do poliéster, de acordo com a invenção, situa-se preferivelmente acima de 30°C. Preferivelmente a Tg é mais elevada do que 40°C, mais preferivelmente a Tg está acima de 50°C. Genericamente quanto mais elevada a Tg, melhor a estabilidade do pó. Adicionalmente, uma Tg elevada é vantajosa porque leva à dureza aumentada do revestimento final ao utilizar resinas com Tg mais elevada. A Tg pode ser medida por calorimetria de varredura diferencial (DSC) em uma taxa de varredura de 5°C/min. A Tg pode ser variada pela escolha e razão dos componentes separados e pode, desse modo, ser moldada às necessidades.

Em uma modalidade preferida da invenção o componente di-funcional compreende etileno glicol. A adição de etileno glicol pode melhorar as propriedades mecânicas e resistência química do revestimento resultante.

Preferivelmente, o componente di-funcional compreende 8% mol ou mais de etileno glicol. Mais preferivelmente, 10% mol ou mais de etileno glicol é incorporado no álcool di-funcional, ainda mais preferivelmente 15% mol ou mais é adicionado.

Esse efeito foi particularmente acentuado em poliésteres que se baseiam em propileno glicol, preferivelmente, os poliésteres tendo mais de 20% mol de propileno glicol. Poliésteres que se baseiam em ou têm pelo menos 20% mol do propileno glicol se beneficiam mais desses aperfeiçoamentos visto que genericamente têm propriedades mecânicas ruins. Desse modo, verificou-se surpreendentemente que a adição de etileno glicol em poliésteres em geral e em poliésteres contendo propileno glicol em particular, melhorou as propriedades mecânicas iniciais e também as propriedades com o passar do tempo.

Uma vantagem adicional da adição de etileno glicol é que a flexibilidade de revestimento pode melhorar. Poliésteres onde neopentil glicol toma pelo menos 40% mol do teor total, têm genericamente boas propriedades mecânicas, especialmente quando combinado com β-hidróxi alquilamida. Entretanto quando pelo menos 8% de etileno glicol são adicionados, a flexibilidade da resina pode aumentar. Conseqüentemente esses poliésteres modificados com etileno glicol podem ser utilizados em composições de carga elevada ou para revestimento para pós-formação.

Verificou-se que a suscetibilidade a defeitos superficiais de revestimentos contendo poliésteres baseados em etileno glicol, pode ser aperfeiçoada pela adição de ácidos graxos em combinação com um composto multifuncional

na síntese de poliésteres. Como a maioria dos ácidos graxos comercialmente disponíveis é monofuncional ou misturas de ácidos mono- e difuncionais com uma funcionalidade total menor do que 2, certa quantidade de componente multifuncional pode ser necessária para compensar a perda de funcionalidade devido à adição de componente monofuncional de outro modo a reatividade e a flexibilidade do sistema de revestimento total serão perdidas.

Ácidos graxos são mono-, difuncionais ou misturas de ácidos mono- e difuncionais com pelo menos 8 átomos de carbono na cadeia. Preferivelmente a cadeia contém pelo menos 12 átomos de carbono. Preferivelmente a cadeia alifática é de 36 átomos C ou menos. Mais preferivelmente 30 átomos C ou menos. Uma faixa preferida para o número de átomos de carbono é 12-30. A cadeia do ácido graxo pode ser linear ou ramificada, entretanto linear é preferida. Ácidos graxos tanto saturados como insaturados podem ser utilizados, entretanto ácidos graxos saturados são preferidos. Os exemplos de ácidos graxos monofuncionais apropriados incluem ácido esteárico, ácido 2-etil hexano, ácido versático, ácido láurico, ácido graxo de coco, ácido graxo palmítico, ácido graxo mirístico, ácido graxo de óleo de soja, ácido graxo de óleo de sebo, e combinações dos mesmos. Preferivelmente, o poliéster compreende 15% em peso ou menos, mais preferivelmente 10% em peso ou menos, ainda mais preferivelmente 5% em peso ou menos, de ácido graxo. Preferivelmente, o poliéster compreende 0,01% em peso ou mais preferivelmente pelo menos 0,1% em peso de ácido graxo.

Ácidos graxos difuncionais apropriados incluem

ácidos graxos de hidróxi. Por exemplo, ácido hidróxi esteárico. Os ácidos graxos de hidróxi são normalmente obtidos por hidroxilação de ácido graxo monoinsaturado. Pode ser muito difícil obter ácido graxo hidróxi com elevada pureza. Os ácidos graxos de hidróxi comercialmente disponíveis são normalmente misturas de ácido graxo di-funcional e mono-funcional. Embora os ácidos graxos de hidróxi sejam denominados difuncionais, freqüentemente contêm componentes monofuncionais. São preferidos ácidos saturados, mais preferivelmente ácido esteárico.

A presente modalidade compreende poliéster funcional em ácido, parcialmente desfuncionalizado, ramificado, onde o poliéster se baseia em:

a. pelo menos um componente multifuncional que é funcional em carboxila, funcional em hidroxila ou funcional em carboxila e hidroxila;

b. pelo menos 8% mol de etileno glicol; e

c. pelo menos um ácido graxo monofuncional de cadeia alifática longa;

onde pelo menos 50% dos grupos derivados de ácido se originam de um ácido aromático.

Verificou-se ser vantajoso quando o componente multifuncional não continha uma funcionalidade carboxílica terciária. Para o componente multifuncional as mesmas preferências se mantêm como descrito para o poliéster acima.

O poliéster, de acordo com essa modalidade da invenção, pode ser vantajosamente utilizado em um aglutinante que compreende um reticulador e esse poliéster. Tal aglutinante tem boas propriedades de reatividade e

flexibilidade de combinação.

Em outra modalidade preferida da invenção o componente mono-funcional é um ácido mono-carboxílico alifático. Com a implementação de normas mais rigorosas de composto orgânico volátil (VOC), há uma necessidade crescente por composições de revestimento que originem baixo VOC como composições de revestimento de pó. Um dos desafios com o uso de composições de revestimento de pó é sua aderência insuficiente e resistência à pulverização de sal em substratos pré-tratados ruins ou "difíceis" como aço galvanizado, aço laminado a frio e mergulhado quente.

Poliésteres utilizados para revestimento de pó para aplicações exteriores têm normalmente uma funcionalidade teórica (F) entre 2 e 2,5. Isso é porque os reticuladores têm uma funcionalidade teórica mais elevada do que 2 (por exemplo, TGIC = 3, Primid®=4). Entretanto, o uso de poliésteres com funcionalidade mais elevada do que 2 pode levar a um revestimento com aparência e brilho inferiores, fluxo reduzido, DOI ruim, e quando β-hidroxil alquilamida, é utilizada um limite de desgaseificação mais baixo. Normalmente a melhora da resistência à corrosão (pulverização de sal) pode ser obtida pelo aumento da densidade de reticulação do revestimento. Porém o aumento da funcionalidade da resina pode levar a certas desvantagens.

Verificou-se que pelo uso de um poliéster funcional em ácido parcialmente desfuncionalizado ramificado que se baseia em:

a. pelo menos um componente multifuncional que é funcional em carboxila, funcional em hidroxila ou funcional

em carboxila e hidroxila;

b. pelo menos um componente di-funcional que é reativo em direção a um grupo funcional no componente multifuncional; e

c. pelo menos um ácido graxo como componente monofuncional;

e em que pelo menos 50% dos grupos derivados de ácido se originam de um ácido aromático, elimina ou reduz algumas ou todas as desvantagens mencionadas acima. Uma vantagem adicional desse poliéster é que reduz problemas com o limite de desgaseificação mais baixo e a reatividade mais elevada das resinas ramificadas durante a introdução de reticulação adicional no revestimento. Outra vantagem é que o revestimento pode ajudar a proteger melhor um substrato contra corrosão. Verificou-se ser vantajoso quando o componente multifuncional não continha uma funcionalidade carboxílica terciária.

Ácidos graxos são mono-, difuncionais ou misturas de ácidos mono- e difuncionais com pelo menos 8 átomos de carbono na cadeia. Preferivelmente a cadeia contém pelo menos 12 átomos de carbono. Preferivelmente a cadeia alifática é de 36 átomos C ou menos. Mais preferivelmente 30 átomos C ou menos. Uma faixa preferida para o número de átomos de carbono é 12-30. Os exemplos de ácidos graxos monofuncionais apropriados incluem ácido esteárico, ácido 2-etil hexano, ácido versático, ácido láurico, ácido graxo de coco, ácido graxo palmítico, ácido graxo mirístico, ácido graxo de óleo de soja, ácido graxo de óleo de sebo, e combinações dos mesmos. São preferidos os ácidos graxos saturados, mais preferivelmente ácido esteárico.

Preferivelmente, o poliéster compreende 15% em peso ou menos, mais preferivelmente 10% em peso ou menos, ainda mais preferivelmente 5% em peso ou menos, de ácido graxo. Preferivelmente, o poliéster compreende 0,01% em peso ou mais preferivelmente pelo menos 0,1% em peso de ácido graxo.

O poliéster, de acordo com essa modalidade da invenção, pode ser utilizado vantajosamente em um aglutinante compreendendo um reticulador e o poliéster. Revestimentos de pó compreendendo o aglutinante mostram algum aperfeiçoamento em resistência à corrosão.

Em uma modalidade preferida adicional o componente monofuncional é escolhido entre ácido benzóico e/ou ácidos benzóicos substituídos. Aqui, e a seguir, ácido benzóico, e ácido benzóico substituído, serão juntos referidos como "ácido benzóico". Verificou-se que o uso de ácido benzóico como parte do componente monofuncional no poliéster pode ajudar a evitar gotejar quando filmes mais espessos são necessários sem comprometer o limite de desgaseificação quando Primid® é utilizado como reticulado. Substratos com revestimentos espessos têm propriedades de barreira e proteção melhores especialmente sob condições severas, como, por exemplo, em um ambiente marinho.

Um exemplo apropriado para um ácido benzóico substituído é ácido benzóico de butila terciário.

O ácido benzóico pode ser utilizado individualmente ou em combinação com outros componentes para o componente monofuncional na síntese de poliéster. Preferivelmente pelo menos 50% mol do componente

monofuncional é composto pelo ácido benzóico, mais preferivelmente pelo menos 75%, ainda mais preferivelmente 100%, do componente monofuncional é ácido benzóico. O uso de ácidos monofuncionais pode diminuir a funcionalidade total da resina. Pode, portanto, ser necessário adicionar certa quantidade de componente multifuncional para compensar a perda de funcionalidade. Com essa compensação é possível que a reatividade, flexibilidade, a densidade de reticulação e outras propriedades de proteção do sistema de revestimento total sejam comprometidas.

Em uma modalidade adicional da invenção o componente monofuncional é escolhido a partir de ácido cinâmico, ácido aromático substituído alifaticamente insaturado e combinações dos mesmos. Aqui e doravante ácido cinâmico e ácido aromático substituído alifaticamente insaturado serão juntos mencionados como "ácido cinâmico".

Verificou-se que o uso de ácido cinâmico como parte do componente monofuncional no poliéster, de acordo com a invenção, resultou em aderência aperfeiçoada do revestimento ao substrato quando o revestimento foi derivado de um aglutinante que compreende o poliéster.

O ácido cinâmico pode ser utilizado individualmente ou em combinação com outros componentes para o componente monofuncional na síntese de poliéster. Preferivelmente pelo menos 50% mol do componente monofuncional é composto é ácido cinâmico, mais preferivelmente pelo menos 75%, ainda mais preferivelmente 100%, do componente monofuncional é ácido cinâmico. Uma vantagem adicional do uso de ácido cinâmico pareceu ser que o ácido agiu como um antioxidante incorporado. Portanto,

revestimentos obtidos a partir de um aglutinante compreendendo o poliéster poderiam ter resistência a UV de longa duração, aperfeiçoada.

A invenção não somente refere-se aos poliésteres como descrito de acordo com as várias modalidades, também se refere a aglutinantes compreendendo esses poliésteres e pelo menos um reticulador. Genericamente, a razão em peso de poliéster:reticulador varia entre 50:50 e 98:2 e mais preferivelmente essa faixa varia entre 75:25 e 97:3. A seleção da razão depende, por exemplo, do reticulador selecionado e da aplicação final do revestimento. Preferivelmente o reticulador é reativo com poliésteres funcionais em ácido. Preferivelmente o reticulado é β-hidróxi alquil amida.

A preparação de revestimentos de pó termorrígidos em geral e as reações químicas para curar revestimentos de pó para formar revestimentos de pó curados são descritos por T. Misev em Powder Coatings, Chemistry and technology (1991, John Wiley), nas pág. 42-55, pág. 148 e 224-226. Procedimentos de teste são descritos nas páginas 284-300. Uma composição aglutinante de revestimento de pó termorrígido é genericamente definida como a parte resinosa da composição de revestimento de pó; consistindo em polímero e reticulador; e essa composição contém genericamente mais de 50% em peso de polímero e menos de 50% em peso de reticulador.

A invenção também se refere a composições de revestimento de pó compreendendo o aglutinante, de acordo com as várias modalidades e pelo menos um aditivo. Os exemplos de aditivos incluem pigmento, carga, agente de

desgaseificação, agente de fluxo e/ou estabilizador. Pigmentos apropriados incluem, por exemplo, pigmentos inorgânicos como, por exemplo, dióxido de titânio, sulfeto de zinco, óxido de ferro e óxido de cromo, e também pigmentos orgânicos como, por exemplo, compostos azo. Cargas apropriadas incluem, por exemplo, óxidos de metal, silicatos, carbonatos e sulfatos. Antioxidantes primários e/ou secundários, estabilizadores UV como quinonas, compostos fenólicos (estericamente impedidos), fosfonitos, fosfitos, tioéteres, compostos HALS (estabilizadores de luz de amina impedida) e aminas aromáticas, por exemplo, podem ser utilizados como estabilizadores. Os exemplos de agentes de desgaseificação incluem benzoína e bisbenzoato de dimetanol cicloexano. Os exemplos de agentes de fluxo incluem polialquilacrilatos, fluoroidrocarbonetos e fluidos de silicone. Outros aditivos apropriados incluem, por exemplo, aditivos para aperfeiçoar turbocarga, como aminas terciárias estericamente impedidas, que são descritas em EP-B-371528.

Composições de revestimento de pó, de acordo com a invenção, podem ser aplicadas a um substrato apropriado em qualquer modo conhecido. Por exemplo, por pulverizar eletrostaticamente a composição de revestimento de pó sobre um substrato terroso e curar a composição para formar um revestimento por expor a mesma a calor em uma temperatura apropriada por um período de tempo suficiente. O pó aplicado pode, por exemplo, ser aquecido em um forno a gás, um forno elétrico ou com o auxílio de radiação infravermelha ou radiação UV.

A invenção refere-se ainda a um revestimento

obtido após curar a composição de revestimento de pó. Esses revestimentos têm propriedades muito vantajosas como descrito de acordo com as várias modalidades. As composições de revestimento de pó podem ser aplicadas em todos os tipos de substratos. Os exemplos de substratos apropriados incluem metais, aço (galvanizado), ferro fundido, alumínio, outras ligas, vidro, cerâmica, madeira, tijolos, e combinações dos mesmos.

A invenção também se refere a um substrato total ou parcialmente revestido com uma composição de revestimento de pó, de acordo com a invenção.

Exemplo 1

O Exemplo 1 (Tabela 1) foi preparado pela adição de trimetilol propano, propileno glicol, etileno glicol, ácido tereftálico, ácido butil estanóico e trisnonil fenil fosfito a um frasco de 6 litros equipado com um agitador, pulverização de nitrogênio, uma unidade de controle de temperatura e artigos de vidro de destilação. A mistura foi aquecida lentamente a 240°C, enquanto a água foi destilada. Quando a destilação da água parou, a mistura de reação foi resfriada a 220°C e o ácido adípico e ácido esteárico foram adicionados. Após 2,5 horas a 220°C, um vácuo de 6,67 kPa foi aplicado. Após 3 horas de vácuo a 220°C o poliéster obtido foi resfriado a 180°C, a seguir a resina foi descarregada.

Tabela 1: composição e características para o exemplo 1

	Ex. 1
Trimetilol propano, mol	0,75
Propileno glicol, mol	14,4

Etileno glicol, mol	10,7
Ácido tereftálico purificado, mol	24,8
Ácido adípico, mol	2,25
Ácido esteárico, mol	0,5
Ácido butil estanóico, mol	0,01
Trisnonil fenol fosfato, mol	0,01
Total de mols	53,4
% etileno glicol	20,0
% propileno glicol	27,0
Mw	3783
Funcionalidade de ácido	1,9
Funcionalidade total (COOH + OH)	2,2
Valor de ácido calculado (mgKOH/g)	28
Valor de OH calculado (mgKOH/g)	4,3
VALORES MEDIDOS	
Valor de ácido (mgKOH/g)	28,5
Viscosidade[1], Pa.s	27,5
Tg[2], °C	54,0

[1]Viscosidade - medida a 160°C, Rheometrics CP 5

[2]Tg - temperatura de transição vítrea. Tg é medido por calorimetria de varredura diferencial (DSC) em uma taxa de varredura de 5°C/min.

O Exemplo 1 foi formulado em composição de tinta de pó (Tabela 2) e revestido nos substratos de acordo com o seguinte procedimento:

a) os componentes da tinta em pó foram misturados a seco em um misturador e então foram homogeneizados em fusão utilizando extrusor de parafuso duplo PRISM TSE16 PC em uma temperatura de extrusão de 120°C e uma velocidade de 200 rpm.

b) o extrusado foi resfriado e triturado em um triturador Alpine. Subseqüentemente, o pó foi peneirado para obter um tamanho de partícula entre 10 e 90 μm.

c) o pó desse modo obtido foi depositado por pistola de pulverização Corona sobre substratos de aço S-46 esmerilhados em um lado. Os painéis são curados em um forno de ar circulado por 8 minutos a 200°C.

Tabela 2: composição de tinta em pó

	PP1
Exemplo 1	1152
Primid XL552	48
Kronos 2160	600
Resiflow PV5	18
Benzoína	5
total	1823

Primid XL552 - reticulador de β-hidróxi alquil amida marca registrada da EMS.

Kronos 2160 - marca registrada TIO2 kronos titan GmbH

Resiflow PV5 - agente de fluxo marca registrada Worlee-Chemie GmbH.

As propriedades mecânicas dos revestimentos curados foram testadas seguindo ASTM D 2794 - impacto reverso de esfera de 5/8 polegadas, 160 polegadas-libras, em espessura de camada de 50 micrômetros e 75 micrômetros. Os resultados dos testes mostraram boas propriedades mecânicas.

A aparência, fluxo, e brilho foram avaliados em espessura de 60 micrômetros e verificou-se serem aceitáveis.

Exemplo 2

1 mol de trimetilol propano, 18,338 mols de neopentil glicol, 34,453 mol de ácido tereftálico, 14,812 mol de etileno glicol, 0,01 mol de ácido butil estanóico, e 0,01 mol de trisnonil fenil fosfito foram carregados em um frasco de 10 litros equipado com um agitador, pulverização de nitrogênio, uma unidade de controle de temperatura, e artigos de vidro de destilação. A mistura é aquecida lentamente até 250°C de modo que a água é destilada. Quando a destilação de água parou, a mistura de reação foi resfriada a 220°C e 1 mol de ácido esteárico foi adicionado. A mistura de reação foi então aquecida a 245°C e um vácuo de 6,67 kPa foi aplicado. Após 4 horas de vácuo a 245°C o poliéster obtido foi resfriado a 180°C e descarregado.

A resina obtida tinha as seguintes especificações:

AV = 22,5

OH = 4,1

Tg = 59,6°C

Viscosidade = 85,0 Pa.s

As composições de tinta em pó (Tabela 3) foram preparadas e revestidas sobre substratos do seguinte modo:

a) os componentes da tinta em pó foram misturados a seco em um misturador e então foram homogeneizados em fusão utilizando extrusor de parafuso duplo PRISM TSE16 PC em uma temperatura de extrusão de 120°C e uma velocidade de 200 rpm.

b) o extrusado foi resfriado e triturado em um triturador Alpine. Subseqüentemente, o pó foi peneirado

para obter um tamanho de partícula entre 10 e 90 µm.

c) os pós desse modo obtidos foram depositados por pistola de pulverização Corona substratos de aço S-46 esmerilhados em um lado e substratos de alumínio AIQ-46. Os painéis são curados em um forno de ar circulado por 6, 8 ou 10 minutos a 200°C.

Tabela 3: composições de tinta em pó

	PP 2.1	PP 2.2	PP 2.3	PP 2.4
Exemplo 2	289,5	289,5	289,5	289,5
Primid XL552	10,5	10,5	10,5	10,5
Kronos 2160	150	100	100	100
Blank fix N	-	150	200	250
Resiflow PV5	4,5	4,5	4,5	4,5
benzoína	1,25	1,25	1,25	1,25

Primid XL552 - reticulador de β-hidroxi alquil amida marca registrada da EMS.

Kronos 2160 - marca registrada TIO2 kronos titan GmbH

Resiflow PV5 - agente de fluxo marca registrada Worlee-Chemie GmbH.

Blank fix N - carga BaSO4

Exemplo 3

1 mol de trimetilol propano, 18,338 mol de neopentil glicol, 34,453 mol de ácido tereftálico, 14,812 mol de etileno glicol, 0,01 mol de ácido butil estanóico, e 0,01 mol de trisnonil fenil fosfito foram carregados em frasco de 10 litros equipado com um agitador, pulverização de nitrogênio, uma unidade de controle de temperatura, e artigos de vidro de destilação. A mistura é aquecida lentamente a 250°C, de modo que a água seja destilada.

Quando a destilação da água parou, a mistura de reação foi resfriada a 220°C e 1 mol de ácido esteárico foi adicionado. A mistura de reação foi então aquecida a 235°C e um vácuo de 6,67 kPa foi aplicado. Após 4 horas de vácuo a 235°C o poliéster obtido foi resfriado a 180°C, e a resina foi descarregada.

Uma composição de tinta em pó (Tabela 4) foi preparada da mesma maneira descrita para o exemplo 2.

Tabela 4: composição de tinta em pó

	PP3
Exemplo 3	288
Primid XL552	12
Kronos 2160	150
Resiflow PV5	4,5
Benzoína	1,25

Primid XL552 - reticulador de β-hidróxi alquil amida marca registrada da EMS.

Kronos 2160 - marca registrada TIO2 kronos titan GmbH

Resiflow PV5 - agente de fluxo marca registrada Worlee-Chemie GmbH.

O pó desse modo obtido foi depositado por pistola de pulverização Corona sobre substratos de aço laminados a frio R-46. Os painéis foram curados em forno de ar circulado por 8 minutos a 200°C.

REIVINDICAÇÕES

1. Composição aglutinante apropriada para uso em uma composição de revestimento em pó, caracterizada por compreender

um reticulador que é reativo com poliéster funcional em ácido e

um poliéster funcional em ácido parcialmente desfuncionalizado, ramificado,

em que o poliéster se baseia em:

a. pelo menos um componente multifuncional que é funcional em carboxila, funcional em hidroxila ou funcional em carboxila e hidroxila;

b. pelo menos um componente di-funcional que é reativo em direção a um grupo funcional no componente multifuncional; e

c. pelo menos um componente mono-funcional;

onde o componente multifuncional não contém uma funcionalidade carboxílica terciária e pelo menos 50% dos grupos derivados de ácido no poliéster funcional em ácido parcialmente desfuncionalizado, ramificado, originam de um ácido aromático e em que a temperatura de transição vítrea do poliéster é mais elevada do que 40°C.

2. Aglutinante, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o reticulador compreende β-hidróxi alquil amida.

3. Composição aglutinante apropriada para uso em uma composição de revestimento em pó, caracterizada por compreender pelo menos um reticulador que é reativo com poliéster funcional em ácido e um poliéster funcional em ácido, parcialmente desfuncionalizado, ramificado, onde o

poliéster se baseia em:

a. pelo menos um componente multifuncional que é funcional em carboxila ou funcional em carboxila e hidroxila;

b. pelo menos 8% mol de etileno glicol, e

c. pelo menos um componente monofuncional,

em que pelo menos 50% dos grupos derivados de ácido se originam de um ácido aromático e em que a temperatura de transição vítrea do poliéster é mais elevada do que 40°C.

4. Aglutinante, de acordo com a reivindicação 3, caracterizado pelo fato de que o componente multifuncional não contém uma funcionalidade carboxílica terciária.

5. Aglutinante, de acordo com qualquer uma das reivindicações 3 ou 4, caracterizado pelo fato de que o poliéster se baseia em polipropileno glicol.

6. Aglutinante, de acordo com qualquer uma das reivindicações 3, 4 ou 5, caracterizado pelo fato de que o componente monofuncional é um ácido ou derivado de ácido.

7. Aglutinante, de acordo com qualquer uma das reivindicações 3, 4, 5 ou 6, caracterizado pelo fato de que o componente monofuncional é selecionado entre ácido benzóico, ácidos benzóicos substituídos, ácido cinâmico, ácido aromático substituído alifaticamente insaturado, ácidos graxos, e combinações dos mesmos.

8. Composição aglutinante apropriada para uso em uma composição de revestimento em pó caracterizada por compreender pelo menos um reticulador que é reativo com poliéster funcional em ácido e um poliéster funcional em ácido parcialmente desfuncionalizado, ramificado, em que o

poliéster se baseia em:

a. pelo menos um componente multifuncional que é funcional em carboxila, funcional em hidroxila ou funcional em carboxila e hidroxila;

b. pelo menos um componente di-funcional que é reativo em direção a um grupo funcional no componente multifuncional, e

c. pelo menos um componente monofuncional selecionado entre ácido benzóico, ácidos benzóicos substituídos, ácido cinâmico, ácido aromático substituído alifaticamente insaturado, ácidos graxos, e combinações dos mesmos;

em que pelo menos 50% dos grupos derivados de ácido se originam de um ácido aromático e em que a temperatura de transição vítrea do poliéster é mais elevada do que 40°C.

9. Poliéster funcional em ácido, parcialmente desfuncionalizado, ramificado, caracterizado pelo fato de que o poliéster se baseia em:

a. pelo menos um componente multifuncional que é funcional em carboxila, funcional em hidroxila ou funcional em carboxila e hidroxila;

b. pelo menos um componente di-funcional que compreende pelo menos 8% mol de etileno glicol, e

c. pelo menos um componente monofuncional;

em que pelo menos 50% dos grupos derivados de ácido se originam de um ácido aromático e em que a temperatura de transição vítrea do poliéster é mais elevada do que 40°C e em que o poliéster se baseia em polipropileno glicol.

10. Poliéster funcional em ácido, parcialmente desfuncionalizado, ramificado, caracterizado pelo fato de que o poliéster se baseia em:

a. pelo menos um componente multifuncional que é funcional em carboxila, funcional em hidroxila ou funcional em carboxila e hidroxila;

b. pelo menos um componente di-funcional que é reativo em direção a um grupo funcional no componente multifuncional, e

c. pelo menos um componente monofuncional selecionado entre ácido cinâmico, ácido aromático substituído alifaticamente insaturado, e combinações dos mesmos;

em que pelo menos 50% dos grupos derivados de ácido se originam de um ácido aromático e em que a temperatura de transição vítrea do poliéster é mais elevada do que 40°C.

11. Composição aglutinante, caracterizada por compreender um poliéster de qualquer uma das reivindicações 9 ou 10 e pelo menos um reticulador que é reativo com poliéster funcional em ácido.

12. Composição de revestimento em pó, caracterizada por compreender uma composição aglutinante, de acordo com a reivindicação 11 ou de acordo com qualquer uma das reivindicações 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 ou 8 e pelo menos um aditivo.

13. Revestimento caracterizado por ser obtido após curar uma composição de revestimento da reivindicação 12.

14. Substrato caracterizado por ser total ou

parcialmente revestido com uma composição de revestimento da reivindicação 12.

COMPOSIÇÃO DE REVESTIMENTO DE PÓ CONTENDO POLIÉSTER RAMIFICADO

A invenção refere-se ao aglutinante que compreende um reticulador que é reativo com poliéster funcional em ácido e um poliéster funcional em ácido parcialmente desfuncionalizado, ramificado, em que o poliéster se baseia em:

a. pelo menos um componente multifuncional que é funcional em carboxila, funcional em hidroxila ou funcional em carboxila e hidroxila;

b. pelo menos um componente di-funcional que é reativo em direção a um grupo funcional no componente multifuncional; e

c. pelo menos um componente mono-funcional;

onde o componente multifuncional não contém uma funcionalidade carboxílica terciária e pelo menos 50% dos grupos derivados de ácido se originam de um ácido aromático.